

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

H01L 21/48

B41M 1/12 C08G 73/10



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95196826.2

[43]公开日 1998年1月14日

[11] 公开号 CN 1170474A

[22]申请日 95.12.15

[30]优先权

[32]94.12.16[33]US[31]08 / 357,894

[86]国际申请 PCT / US95 / 16387 95.12.15

[87]国际公布 WO96 / 19012 英 96.6.20

[85]进入国家阶段日期 97.6.16

[71]申请人 西方化学公司

地址 美国纽约州

[72]发明人 劲欧曹 约翰A·蒂雷尔

保罗D·杜贝尔

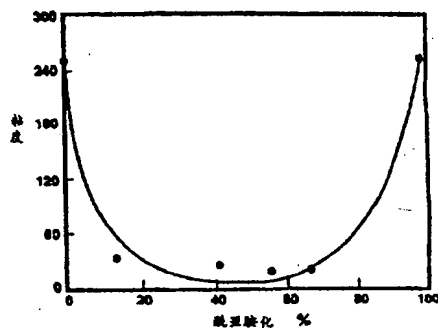
[74]专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公
司
代理人 文 琦

权利要求书 4 页 说明书 12 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 用丝网印刷的方法形成聚酰亚胺涂层

[57]摘要

本文公开的是在一表面上成型聚酰亚胺涂层花纹的方法。由有机溶剂以及二胺和二酐单体制备第一种溶液。让这些单体聚合生成溶于有机溶剂的聚酰胺酸。将此聚酰胺酸中约 10~约 95%的酰胺酸基团进行酰亚胺化,生成部分酰亚胺化的聚酰胺酸。制备此部分酰亚胺化聚酰胺酸的更浓溶液,并将约 0.1~约 10wt%的触变剂与此更浓溶液混合生成膏状物。将模板放置在表面上,并强力使此膏状物通过此模板印在表面上。蒸去溶剂并使在表面上的部分酰亚胺化的聚酰胺酸充分酰亚胺化。



权 利 要 求 书

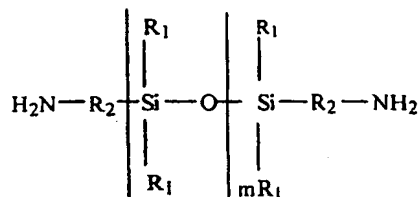
1. 在一种基材的表面上成型聚酰胺酸涂层的方法, 它包括:
 - (A) 制备第一种溶液, 该溶液含有:
 - (1) 有机溶剂; 和
 - (2) 包括如下的单体;
 - (a) 二胺; 和
 - (b) 二酐、四羧酸或四羧酸的酯;
 - (B) 使所述单体聚合, 生成在所述有机溶剂中可以溶解的聚酰胺酸;
 - (C) 使所述聚酰胺酸中的10~95%的酰胺酸基团进行酰亚胺化, 生成部分酰亚胺化的聚酰胺酸;
 - (D) 制成膏状物, 它含有更浓的所述部分酰亚胺化聚酰胺酸, 并与约0.1~约10wt%的触变剂混合;
 - (E) 将一模板放在所述表面上;
 - (F) 强使所述膏状物通过所述模板涂在所述表面上;
 - (G) 从在所述表面上的所述膏状物中蒸发出溶剂; 以及
 - (H) 使在所述表面上所述部分酰亚胺化的聚酰胺酸充分酰亚胺化, 形成所述聚酰亚胺涂层。
2. 按照权利要求1的方法, 其中通过在约80~约130℃下在真空下加热部分酰亚胺化的聚酰胺酸的第一种溶液, 蒸去所述有机溶剂而制得所述更浓的溶液。
3. 按照权利要求1的方法, 其中通过从所述第一种溶液中沉淀出所述部分酰亚胺化的聚酰胺酸, 然后将所述部分酰亚胺化的聚酰胺酸溶于有机溶剂, 形成固体含量为20~60wt%的第二种溶液的方法制成所述更浓的溶液。
4. 按照权利要求1的方法, 其中所述的模板是一种丝网。
5. 按照权利要求1的方法, 其中所述部分酰亚胺化的聚酰胺酸大约有20~约90%被酰亚胺化。
6. 按照权利要求1的方法, 其中所述基材是微电子元件。
7. 按照权利要求1的方法, 其中所述触变剂是二氧化硅。
8. 按照权利要求1的方法, 其中所述膏状物包括了约100ppm~约5wt%的表面活性剂。

9. 按照权利要求1的方法, 其中所述二酐选自均苯四酸二酐、3, 3', 4, 4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3, 3', 4, 4'-联苯四羧酸二酐、二(3, 4-二羧基苯基)醚二酐和2, 2-二(3, 4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐。

10. 按照权利要求1的方法, 其中所述二胺单体是含有硅氧烷基团的二胺与不含有硅氧烷基团的二胺的混合物。

11. 按照权利要求10的方法, 其中所述不含有硅氧烷基团的二胺选自4, 4'-氧二苯胺、2, 4-二氨基甲苯、1, 3-二(3-氨基苯氧基)苯基丙烷。

12. 按照权利要求10的方法, 其中所述含有硅氧烷的二胺具有如下通式:



式中 R_1 和 R_2 分别为一价和二价基团, 各自独立地选自取代的或未取代的1~12碳脂肪族基团或取代的或未取代的6~10碳原子芳香族基团。

13. 在一种基材表面上成型聚酰亚胺硅氧烷涂层的方法, 该方法包括:

(A) 制备含有约5~约20wt%固体的第一种溶液, 它含有:

(1) 有机溶剂; 以及

(2) 包括如下的单体;

(a) 二胺; 和

(b) 二酐、四羧酸或四羧酸的酯, 这里约1~约80%摩尔的所述单体含有硅氧烷基团;

(B) 使所述单体聚合, 生成可溶于所述有机溶剂的聚酰胺酸;

(C) 使所述聚酰胺酸中20~90%的酰胺酸基团酰亚胺化, 生成部分酰亚胺化的聚酰胺酸;

(D) 从所述第一种溶液中分离所述部分酰亚胺化的聚酰胺酸;

(E) 制备所述部分酰亚胺化聚酰胺酸的第二种溶液, 它比所述第一种溶液更浓, 并具有约20~约60wt%的固体含量;

(F) 制备膏状物, 它含有所述第二种溶液和约0.1~约10%的触变剂;

(G) 将一个丝网放置在所述表面上;

(H) 强行使所述膏状物通过所述丝网到所述表面上;

(I) 从在所述表面上的所述膏状物中蒸出溶剂; 以及

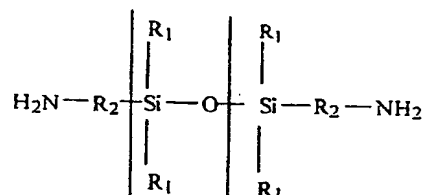
(J)使在所述表面上的所述部分酰亚胺化聚酰胺酸充分酰亚胺化,形成所述聚酰亚胺涂层。

14. 按照权利要求13的方法,其中所有含硅氧烷基团的单体都是二胺。

15. 按照权利要求14的方法,其中所述不含硅氧烷基团的二胺选自4,4'-氧二苯胺、2,4-二氨基甲苯、1,3-二(3-氨基苯氧基)苯和2,2-二[4-氨基苯氧基]苯基丙烷。

16. 在一基材表面上成型聚酰亚胺硅氧烷花纹的方法,它包括:

(A) 制备在有机溶剂中由大约等摩尔的二胺和二酐组成的固体含量约为5~20wt%的第一种溶液,其中所述二酐选自均苯四酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、二(3,4-二羧基苯基)醚二酐和2,2-二(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐,所述二胺中大约30~约90%是不含硅氧烷的二胺,选自4,4'-氧二苯胺、2,4-二氨基甲苯、1,3-二(3-氨基苯氧基)苯和2,2-二[4-氨基苯氧基]苯基丙烷;约1~约70%为如下式的含有硅氧烷的二胺:



此处每个 R_1 独立地是一价基团,选自取代的或未取代的1~12碳原子脂肪族基团或取代的或未取代的6~11碳原子的芳香族基团,而 R_2 各独立地是一个二价基团,选自取代的或未取代的1~12碳原子脂肪族基团或取代或未取代的6~10碳原子芳香族基团;

(B) 将所述第一种溶液加热到约130~约170℃,生成有20~90%已被酰亚胺化的聚酰胺酸溶液;

(C) 使所述部分酰亚胺化的聚酰胺酸沉淀,并将其从所述溶液中分离出;

(D) 将所述沉淀出的部分酰亚胺化聚酰胺酸溶于有机溶剂,形成固体含量约30~约60wt%的更浓溶液;

(E) 通过将约0.1~约10wt%的触变剂与所述更浓的溶液混合制备膏状物;

(F) 将所述膏状物经丝网印刷印到表面上;

(G) 从所述膏状物中蒸出溶剂在所述表面上形成涂层;以及

(H) 使在所述表面上的所述部分酰亚胺化的聚酰胺酸充分酰亚胺化。

17. 按照权利要求16的方法, 其中所述膏状物含有约0.5~约5wt%的交联剂。

18. 按照权利要求16的方法, 其中所述膏状物不含交联剂, 并被用作粘合剂。

19. 按照权利要求16的方法, 其中所述膏状物含有约0.1~约2wt%的颜料。

20. 按照权利要求16的方法, 其中所述膏状物含有约100ppm~约5wt%的表面活性剂。

说明书

用丝网印刷的方法形成聚酰亚胺涂层

发明背景

本申请为1993年10月12日曹劲欧(Jin-O Choi)提交的申请系列号08/134,707,题为《在基材上成型聚酰亚胺花纹的方法》的申请书的部份延伸。

本发明涉及在表面上成型聚酰亚胺花纹的方法。更具体涉及通过在基材表面上的样板将含有部分酰亚胺化的聚酰胺酸浓溶液的膏状物涂在基材上,然后使在基材的呈花纹涂层充分酰亚胺化的一种方法。

聚酰亚胺由于有优异的热性能、绝缘性能和粘合性能,在半导体加工工业中用作钝化、缓冲或介电涂层。可以通过将光敏剂加入到聚酰胺酸前体中、在基材上涂布、使涂层部分酰亚胺化、将涂层暴露在紫外线的图案下、将曝光或未曝光部分溶解以及使其余的聚酰胺酸酰亚胺化的方法,通过照相法来得到聚酰亚胺涂层的花纹。也可以将光刻胶涂层放在部分酰亚胺化的聚酰胺酸涂层上,将光刻胶涂层暴露在紫外线花样下溶解去曝光或未曝光的光刻胶涂层以及在被溶光刻胶涂层底下的聚酰胺酸涂层,以及使剩下的聚酰胺酸酰亚胺化,通过照相的方法得到花纹。无法在哪种方法中,都需要包括紫外线曝光在内的好几个花纹加工步骤。

发明概要

我们当中的一个人发现,当聚酰胺酸被部分酰亚胺化时,它在有机溶剂中的溶解度变大。这就是随着酰亚胺化的百分数从0开始增加,部分酰亚胺化的聚酰胺酸的粘度下降,直至最低值,然后随着实现100%的酰亚胺化,粘度再次增大而且聚酰胺酸在任何溶剂中也不溶解。作为这种反常现象的结果,可能由部分酰亚胺化的聚酰胺酸形成了高固体含量的溶液。由于此溶液具有较高的固体含量,在不大可收缩的基材上可以得到涂层。因此,虽然在先有技术中是先将含有或不含有光敏剂的聚酰胺酸溶液涂到基材上,然后在基材上部分酰亚胺化,而在本发明中是先将聚酰胺酸溶液先部分酰亚胺化,然后提浓,最后再将其涂到基材上。

为了得到适合于丝网印刷的高固体含量溶液,要从制备部分酰亚胺化

的聚酰胺酸的溶液中回收该部分酰亚胺化聚酰胺酸，并将该部分酰亚胺化的聚酰胺酸重新溶于有机溶剂中，以形成更浓的溶液。在此更浓的溶液中加入触变剂以形成膏状物。将此膏状物通过一个模板涂在基材上来形成聚酰胺酸花纹，然后蒸掉溶剂。将部分固化的聚酰胺酸涂层完全固化，就形成了聚酰亚胺涂层花纹。用此方法我们不使用紫外光就能得到聚酰亚胺涂层花纹，其收缩要比用聚酰胺酸涂层得到的花纹为小。

附图简述

所附插图表明聚酰胺酸酰亚胺化的百分数及其粘度之间的关系。

优选实施方案叙述

在本发明方法的第一步，制备单体在有机溶剂中的第一种溶液。适用的有机溶剂包括N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、二甲基乙酰胺 (DMAC)、2- 乙烯基吡咯烷酮、丙酮、苯、甲苯、二甲苯、'溶纤剂'即乙二醇乙醚、'醋酸溶纤剂'即醋酸乙二醇羧乙基醚醋酸酯、乙醚或二氯甲烷、二甲基甲酰胺 (DMF)、乙醇、甲基异丁基酮、甲乙酮、环丁砜、二甲基亚砜 (DMSO)、六甲基磷酰胺 (HMPA)、四甲基脲 (TMU)、二乙二醇二乙醚、1, 2- 二甲氧基乙烷即一甘醇二甲醚、二乙二醇二甲醚即二 (2-甲氧基) 乙基醚、1, 2-二 (2-甲氧基乙氧基乙烷)、二 [2- (2-甲氧基乙氧基) 乙基] 醚、三甘醇二甲醚或四甘醇二甲醚、四氢呋喃、m-二噁烷和P-二噁烷。优选NMP、DMAC 和三甘醇二甲醚为聚酰胺酸的良溶剂。

使用二元酐和二胺单体来形成聚酰胺酸。在本发明中，这些单体不含有光敏剂。

二元酐单体

任何二元酐和混用的二元酐都可作为生成聚酰亚胺的二元酐单体，虽然优选芳香族二元酐，因为它们能给出优良的性能，适用的二元酐的例子包括：

- 1, 2, 5, 6-萘四酸二酐；
- 1, 4, 5, 8-萘四酸二酐；
- 2, 3, 6, 7-萘四酸二酐；
- 2- (3', 4'-二羧基苯基) -5, 6-二羧基苯并咪唑二酐；

2-(3',4'-二羧基苯基)-5,6-二羧基苯并噻唑二酐;
 2-(3',4'-二羧基苯基)-5,6-二羧基苯并噻唑二酐;
 2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐;
 2,3,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐;
 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA);
 2,2',3,3'-联苯四羧酸二酐;
 2,3,3',4'-联苯四羧酸二酐;
 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA);
 二环[2,2,2]-辛烯-(7)-2,3,5,6-四羧酸-2,3,5,6-二酐;
 硫二苯酐;
 二(3,4-二羧基苯基)砒二酐;
 二(3,4-二羧基苯基)亚砒二酐;
 二(3,4-二羧基苯基噻二唑-1,3,4)对亚苯基二酐;
 二(3,4-二羧基苯基)-2,5-噻二唑-1,3,4-二酐;
 二[2,5-(3',4'-二羧基二苯醚)1,3,4-噻二唑二酐];
 二(3,4-二羧基苯基)醚二酐即4,4'-氧二苯酐(ODPA);
 二(3,4-二羧基苯基)硫醚二酐;
 双酚A二酐;
 双酚S二酐;
 2,2-二(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐,即5,5-[2,2,2-三氟-1-(三
 氟甲基)次乙基]二-1,3-异苯呋喃二酮(6FDA);
 氢醌-二醚二酐;
 二(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐;
 环戊二烯基四羧酸二酐;
 环戊烷四羧酸二酐;
 亚乙基四羧酸二酐;
 菲-3,4,9,10-四羧酸二酐;
 均苯四酸二酐(PMDA);
 四氢呋喃四羧酸二酐;和
 间苯二酐二酐。

优选的二元酐是ODPA、BPDA、BTDA、6FDA和PMDA或它们的混合物,因为
 为这些酐容易得到,也发现它们能给出优异的性能,这些酐也可使用它们

的四酸形式，或者四元酸的单酯、二酯、三酯或四酯四形式，但优选二元酐的形式，因为其活性更高。

二胺单体

如果将制备聚酰亚胺，二胺单体不含有硅氧烷。不含硅氧烷的二胺应是芳香胺，因为这类二胺给出更好的性能。适用的二胺的例子包括：

间苯二胺和对苯二胺 (PDA)；

2,5-二甲基-1,4-苯二胺；

2,4-二氨基甲苯 (TDA)；

2,5-和2,6-二氨基甲苯；

对二甲苯二胺和间二甲苯二胺；

4,4'-二氨基联苯；

4,4'-二氨基联苯醚即4,4'-氧二苯胺 (ODA)；

4,4'-二氨基苯甲酮；

3,3'-、3,4'-、或4,4'-二氨基苯基砒，即m,m-、m,p或p,p-砒二苯；

4,4'-二氨基二苯基砒醚；

3,3'-或4,4'-二氨基二苯基甲烷，即m,m-或p,p-亚甲基二苯胺；

3,3'-二甲基联苯胺；

α, α' -二(4-氨基苯基)-1,4-二异丙基苯，即4,4'-亚异丙基二苯胺或二苯胺P；

α, α' -二(4-氨基苯基)-1,3-二异丙基苯，即3,3'-亚异丙基二苯胺或二苯胺m；

1,4-二(p-氨基苯氧基)苯；

1,3-二(p-氨基苯氧基)苯；

4,4'-二(4-氨基苯氧基)联苯；

1,3-二(3-氨基苯氧基)苯 (APB)；

2,4-二胺-5-氯甲苯；

2,4-二胺-6-氯甲苯；

2,2-二(4[4-氨基苯氧基]苯基)丙烷 (BAPP)；

三氟甲基-2,4-二氨基苯；

三氟甲基-3,5-二氨基苯；

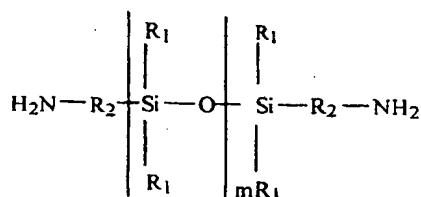
2,2'-二(4-氨基苯基)六氟丙烷 (6F二胺)；

亚异丙基 2, 2'-二(4-苯氧基苯胺);
 2, 4, 6-三甲基-1, 3-二氨基苯;
 4, 4'-二氨基-2, 2'-三氟甲基二苯醚;
 3, 3'-二氨基-5, 5'-三氟甲基二苯醚;
 4, 4'-三氟甲基-2, 2'-二氨基联苯;
 2, 4, 6-三甲基-1, 3-二氨基苯;
 二氨基蒽醌;
 4, 4'-氧二[2-(三氟甲基)苯胺] (1, 2, 4-OBABTF);
 4, 4'-氧二[3-(三氟甲基)苯胺];
 4, 4'-硫二[2-(三氟甲基)苯胺];
 4, 4'-硫二[3-(三氟甲基)苯胺];
 4, 4'-亚砷二[2-(三氟甲基)苯胺];
 4, 4'-亚砷二[3-(三氟甲基)苯胺];
 4, 4'-酮基二[2-(三氟甲基)苯胺];
 4, 4'-[(2, 2, 2-三氟甲基-1-(三氟甲基)-次乙基)二(3-三氟甲基)苯胺]。

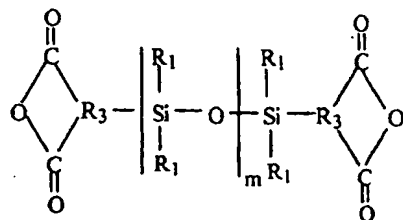
优选的芳香二胺是ODA、TDA、APB和BAPP或混合使用，因为它们有优异的性能。

硅氧烷单体

以全部二胺单体的摩尔数为基础，最好使用约1~约80%的含硅氧烷单体作为单体的一部分来制备聚酰亚胺硅氧烷。含硅氧烷单体可以是芳香族的也可是非芳香族的，但优选非芳香族的，因为它们更容易得到。含硅氧烷单体最好是一种二胺，但也可以是二酐。若含硅氧烷单体是一种二胺，它最好占总二胺摩尔数的约1~约80%。可以使用的硅氧烷二胺的例子包括具有如下式的化合物：



可以使用的硅氧烷二酐的例子包括具有如下式的化合物：



式中的 R_1 、 R_2 和 R_3 分别是一价、二价和三价的基团，各独立地选自取代的或未取代的1~12碳原子的脂肪族基团或取代或未取代的含6~10个碳原子的芳香基团。一价基团的例子包括 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CHF}-\text{CF}_3$ 和 $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。

二价基团的例子包括 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 和 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 。三价基的例子包括 $=\text{CH}-\text{HC}_2-$



式中 n 为1~10、 m 为1~200，但优选1~12。（本文中用 G_m 表示硅氧烷二胺）。

部分酰亚胺化的聚酰胺酸第一种溶液

一般使用等化学当量的二胺和二酐单体来制取具有最高分子量的聚酰亚胺，但是二酐与二胺的当量比可以从1:2~2:1。由摩尔含量为约1~约80%的含硅氧烷单体和约20~约99%不含硅氧烷的单体可制备聚酰亚胺硅氧烷。优选由摩尔含量为约1~约70%的含硅氧烷单体和约30~约99%的不含硅氧烷的单体制备聚酰亚胺硅氧烷。单体在溶剂中的第一种溶液合大约5~约20%（重量）的固体，此处‘固体’意味着溶剂以外的各组份。

当将各种单体加入到溶剂中以后，将在室温下发出聚合，生成聚酰胺酸。然后将该溶液进行部分酰亚胺化。这可以通过加入醋酸酐，或通过最好在

为约130~约170℃下加热使其通过化学反应来实现。有大约10~约95%，优选约20~约90%的酰胺酸基团发生了酰亚胺化，只要酰亚胺化少于10%，溶液粘度仍然较高，而若酰亚胺化超过95%则部分酰亚胺化的聚酰胺酸的粘度则太粘或溶解度太差，溶液的粘度也就太高。最佳的酰亚胺化数目将取决于所用的聚酰胺酸种类，可经实验确定。可以通过红外光谱分析，通过测量在生成酰亚胺基团时放出水的数量，或者通过先加热一个预定时间，干燥和滴定聚酰胺酸测定加热时间与酰亚胺化百分比之间的关系来测定发生了酰亚胺化的数量。达到某一特定酰亚胺化百分数所必须的热量将取决于所用的特定单体的种类。

部分酰亚胺化的聚酰胺酸的第二溶液

一旦将聚酰胺酸进行了部分酰亚胺化，可以不用将聚酰胺酸沉淀就制备更浓的溶液，因为部分酰亚胺化的聚酰胺酸比没有酰亚胺化的聚酰胺酸更易溶解。通过在真空下在约80~约130℃缓和加热蒸发掉溶剂可以制备更浓的溶液。然而，最好是通过加入水，使部分酰亚胺化的聚酰胺酸从第一种溶液中沉淀出来进行制备。一般通过过滤收集沉淀的部分酰亚胺化聚酰胺酸，如果需要可进行洗涤(如用甲醇)和干燥。然后将其溶于第二种有机溶剂(优选NMP或DMAC)中生成更浓的第二种溶液。从第一溶液中回收部分酰亚胺化的聚酰胺酸，再将其重新溶于第二溶剂的几个步骤有利于形成高固体含量的溶液，因为通过蒸发溶剂而不使至少一部分聚酰胺酸酰亚胺化而使第一溶液变浓是不易做到的。浓溶液的固体含量大约为20~约60(wt)%。如果第二溶液固体含量低于20(wt)%，则此溶液在太稀；如果其固含量超过60(wt)%，则又太浓使其不容易涂到其材上。生成的第二溶液固含量优选在约30~约50(wt)%。

膏状物

在第二溶液中加入大约0.1~约10(wt)% (基于溶液的重量) 的触变剂就生成了膏状物。触变剂的用量优选为约0.5~约5(wt)%，若触变剂使用太少，此膏状物会流到不希望流到的地方；若使用过多则膏状物难于涂布。可以使用的触变剂的例子包括气相法二氧化硅、绿土、有机粘土、蓖麻子油基的涂加剂和聚合物基的涂加剂。优选的触变剂是气相法二氧化硅，因为它容易得到并可赋予所希望的流动性能。

可任意涂加的组份

如果此涂层将用于保护表面,就希望在第二溶液中含有大约0.5~约5wt%(基于溶液重量)的交联剂以使聚合物交联,形成更具保护性能的表面。适用的交联剂的例子包括二官能和三官能的化合物,比如三乙氧基甲硅基丙基氨基甲酸乙酯、N-[3-三乙氧基甲硅基丙基]邻氯甲酰苯甲酸、N-(三乙氧基甲硅基丙基)脲,和肉硅酸三甲氧基甲硅基丙酯。如果涂层将用作粘合剂,最好就不放交联剂。除此以外,将用作粘合剂的组合物与将用作涂层的组合物是一样的。

如果涂层将用于保护的目,在第二溶液中最好还含有颜料,使人们容易看出哪块地方涂了涂层。以溶液重量为基础,可以使用的约0.1~约2%的颜料。适用的颜料的例子包过氧化锑、铅蓝、 CaSO_4 、铬黄、氧化铬绿、氧化铁、炭黑、赭石、黄土、二氧化钛、甲苯胺、锌黄、硫化锌、氧化锌和氧化锆。

以第二溶液的重量为基础,该组合物最好还包括大约100ppm~约5%的表面活性剂,其作用是流平剂或抗泡剂,以减少起泡使涂层平整。表面活性剂最好是非离子的,因为非离子表面活性剂起作用不是靠离子,所含的离子杂质也少。表面活性剂用量优选约0.05~约1(wt)%。适用的表面活性剂的例子包括3M公司销售的商品名为FC-430的含氟脂肪族聚酯、一种破泡聚合物溶液,据认为含有8%的羟基醋酸丁酯、71%的干洗溶剂汽油、1%的2-丁氧基乙醇和20%的聚醚,即BYK化学公司出售的商品BYK-051、一种结合的破泡聚合物,据认为是50%的石脑油-轻芳烃、7%的1-甲氧基-2-丙醇的醋酸酯和一些己二酸二烷基酯,即BYK化学公司出售的BYK-A501、一种道康宁公司出售的硅氧烷化合物DC-1400、一种阿尔德利希化学公司出售的烷芳基聚醚醇'Triton X-100'以及一种由德鲁(Drew)工业公司出售的破泡化合物溶液,据认为是聚丙二醇、酯、二氧化硅和脂肪族石油馏出液,即DrewPlus L-435。

成型花纹

将膏状物挤压通过刻有所需花纹形状开孔的模板就可以在基材表面上形成花纹。可以使用的模板的例子包括丝印模板和具有闭合孔的丝网。优选使用丝网印刷,因为它可产生高清晰度的花纹。丝网电不锈钢、聚酯或其它适当的材料制成,一般具有的目数为约325~约165。模板放在待形成

花纹的基材表面上，用刷子或其它手段将膏状物强行压过模板。涂层可以涂到任何种类的表面上，包括金属板、氯化硅、二氧化硅、铝和铜，但最有用的是涂在微电子原件上，比如硅片上。比如可以把涂层作为防护涂层涂在集成电路片上，它也可作为粘接涂层来涂布，然后再经过热和压力在上面粘上各种组件。可以在一般为90~120℃的温度下轻轻烘烤基材上的膏状物来蒸发掉膏状物中的溶剂。也可以在约90℃~约350℃下加热约1~12小时使涂层充分酰亚胺化，典型的固化涂层厚约10~约20微米。

下面的各实施例进一步说明本发明。

实施例1

在一个装有机械搅拌、回流冷凝器和温度计的500ml 三颈烧瓶中，将48.2g (0.155mol) 的4,4'-氧二苯酐和11g 1,3-二(3-氯丙基)封端的聚二甲基二硅氧烷溶于500ml的N-甲基吡咯烷酮中，进行反应4小时。然后加入40.8g (0.14mol) 的1,3-二(3-氨基苯氧基)苯，进行聚合反应16小时。用LVT布氏粘度计测量的此聚酰胺酸粘度为246cps。为了进行部分酰亚胺化，升温至160℃。用0.1N 的四丁基氢氧化铵滴定羧基来测量粘度和部分酰亚胺化程度，为此在160℃下进行共沸蒸馏的第3、6和15分钟时取出试样。通过在165℃共沸蒸馏5小时，从同样的聚酰胺酸在NMP 和甲苯的溶液中得到充分酰亚胺化(98.4%)的试样。在水中将酰亚胺化的溶液进行沉淀，并用甲醇洗涤。将干燥的树脂重新溶于NMP使浓度大16.7%。在下表及附图上显示了粘度与酰亚胺化百分数的关系。随着酰亚胺化的进行粘度下降，而靠近充分酰亚胺化时重又增大。

酰亚胺化度%	0%	13.7%	41.3%	55.8%	67%	98.4%
粘度/cps	246	30	22.5	17.5	19	251

在甲醇中沉淀部分酰亚胺化的溶液，过滤并在60℃下真空干燥。将具有不同酰亚胺化百分数的干树脂试样重新溶解在NMP 中，得到粘度大约为250cps的溶液。下表表示这些溶液的酰亚胺化百分数与浓度的关系。

酰亚胺化度%	0	61	68	72.5	98.4
浓度%	16.9	32.7	35.7	26.8	16.6

此表表明,与聚酰胺酸和充分酰亚胺化的聚酰亚胺相比,由部分酰亚胺化的树脂可能得到固体含量更高的溶液。

在甲醇中沉淀65%的酰亚胺化溶液,并在60℃下真空干燥。当把此干燥树脂溶于NMP时,得到高固体含量(30~50%)的溶液。

实施例2

在一个装有机械搅拌、回流冷凝器和温度计的2000ml三颈烧瓶中,将241g ODPA和55g的1,3-二(3-氨基丙基)封端的聚二甲基二硅氧烷溶解于2.8升NMP中。反应进行4小时,然后加入204g APB,在室温下聚合这些单体16小时,得到聚酰胺酸。为了进行部分酰亚胺化,将此聚酰胺酸溶液与500ml甲苯混合,然后在156℃下共沸蒸馏30分钟。在脱离子水中沉淀部分酰亚胺化的树脂,进行过滤并在室温下干燥。通过滴定残余的酸,测得酰亚胺化程度为75%。

将干树脂溶于三甘醇二甲醚中,形成50%的溶液。快速向40g溶液中加入0.4g气相法二氧化硅。将0.5wt%的消泡剂DC-1400、0.6wt%的炭黑颜料和4wt%的N-(三乙氧基甲硅基丙基)脲(交联剂)充分混合。

将一个325目不锈钢丝纱网放在陶瓷基材上,使用橡胶刮板将配合好的膏状物刮过纱网,进行丝网印刷。在80、150和250℃下将经过丝网印刷的基材烘烤30分钟。将基材浸入到沸腾的二氯甲烷中8分钟。此丝网印刷的涂层既不溶胀也不损坏。

实施例3

将在实施例2中制备的干树脂溶于三甘醇二甲醚,使其浓度为50%,并与1wt%的气相法二氧化硅和0.5wt%的消泡剂DC-1400充分混合。如实施例1在陶瓷试样上进行丝网印刷,并在120℃和250℃烘烤试样30分钟。将3/16''×3/16''的小芯片在350℃和28psi压力下粘到经丝网印刷过的基材上,压1分钟并评价树脂的粘接强度。在25Kg的剪切力下该芯片仍然粘在印刷好的

基材上。

实施例4

在一个11的三颈瓶中加入500ml NMP、30.3g BPDA和13.75g BTDA。以1~3的G₁对G₀的摩尔比加入14g 1,3-二(3-氯丙基)封端的聚二甲基二硅氧烷之后,在室温下进行反应4小时。然后加入39g BAPP和4g的2,5-二甲基-1,4-苯二胺,在室温下将溶液聚合16小时,得到聚酰胺酸。向聚酰胺酸溶液中加入90ml甲苯,升温至152℃,将溶液共沸蒸馏30分钟。在去离子水中沉淀出树脂,过滤并在室温下干燥。酰亚胺化百分数为72%。

将3g干树脂溶于6g NMP中,并将0.09g气相法二氧化硅与0.045g DC-1400以及0.005g作为颜料的炭黑充分混合。用此配合好的膏状物如实施例2进行丝网印刷,分别在80、150和250℃下将印过的基材烘烤30分钟。将基材浸入到沸腾的二氯甲烷中达8分钟未发生溶胀。

实施例5

在一个51的三颈瓶中加入2.51 NMP、375ml甲苯、176g BTPA 和 290g 1,3-二(3-氯丙基)封端的聚二甲基二硅氧烷(G₁₂)。在室温下反应4小时后,加入34.4g TDA,使各种单体聚合16小时得到聚酰胺酸。升温至160℃进行共沸蒸馏90分钟,在冷却至室温后,在水中沉淀该溶液,过滤出树脂并在空气流下干燥。酰亚胺化百分数为90%。

将10g干树脂溶于10g三甘醇二甲醚中,将此溶液与0.8g气相法二氧化硅、0.8g N-(三乙氧基甲硅基丙基)脲作为交联剂及0.05g Drew Plus L-435充分混合。如实施例2将配合好的膏状物经丝网印刷印到陶瓷基材上,将基材在60、120和200℃下烘烤30分钟。制成各种宽度的花纹,对于宽度在50mil或更宽得到良好的花纹。

实施例6

在一个21的烧瓶中,将20.3g对苯二胺和3g二(3-氯丙基)二四甲基二硅氧烷完全溶于1080ml的NMP中,然后加入58.8g BPDA。在室温下进行聚合过夜之后,将240ml甲苯与聚酰胺酸混合,并升温至150℃。共沸蒸馏5分钟后,在冰浴中将反应器冷却。在去离子水中沉淀出部分酰亚胺化的树脂,然后过滤并在空气流下干燥。将3g干树脂重新溶于7ml NMP,并将溶液与0.1g

气相法二氧化硅及0.05g DC-1400 在高速混合机中混合。将配合好的膏状物经丝网印刷印在陶瓷基材上，然后在80、150和250℃下烘烤30分钟并在350℃下固化1小时。为进行耐化学品测试，将固化的试样在二氯甲烷中煮沸8分钟，印刷好的涂层未显示出损坏。

说明书附图

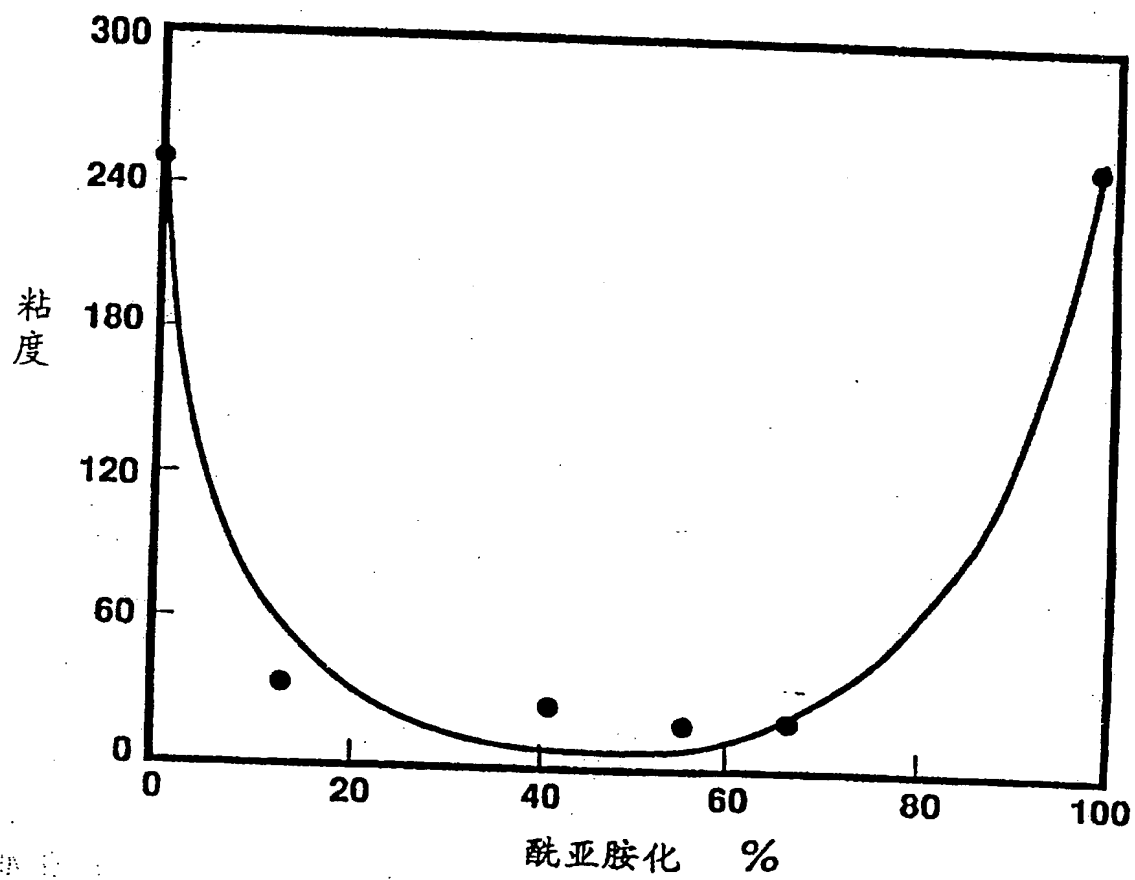


图1